

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP11100433 (A)

Also published as:

Publication date: 1999-04-13

 JP3842445 (B2)

Inventor(s): FUJITA MASAYUKI; KUSAKABE MASATO; NAKAGAWA YOSHIKI

Applicant(s): KANEKA FUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- **international:** C08G59/42; C08G59/00; (IPC1-7): C08G59/42

- **European:**

Application number: JP19980212092 19980728

Priority number(s): JP19980212092 19980728; JP19970201108 19970728

Abstract of JP 11100433 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition, improved in hard and brittle properties and weather resistance or the like while retaining the adhesion of an epoxy resin and useful especially as an elastic adhesive by including a specific vinylic monomer having a crosslinkable silyl group and an epoxy resin therein. **SOLUTION:** This composition is obtained by mixing (A) a vinylic polymer, having at least one crosslinkable silyl group represented by the formula $[\text{Si}(\text{R}^{1-3})_2\text{Y}]_2\text{-Si}(\text{R}^{4-6})_2\text{Y}$ where R^{1-3} and R^{4-6} are each a 1-20C alkyl, a 7-20C aryl or the like; Y is OH or the like; (a) is 0, 1, 2 or 3; (b) is 0, 1 or 2; (m) is an integer of 0-19, with the proviso that $[(a)+mb] \geq 1$ having preferably a 1.8 ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight, especially an acrylic or a methacrylic polymer with (B) an epoxy resin, especially a bisphenol A type epoxy resin at a mixing ratio of the components A/B within the range of (100/1) to (1/100) expressed in terms of weight ratio.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

【物件名】

刊行物3

16 【添付書類】
16/46

刊行物3

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-100433

(43)公開日 平成11年(1999)4月13日

(51)Int.Cl.*
C08G 59/42

識別記号

F I
C08G 59/42

(21)出願番号 特願平10-212092
 (22)出願日 平成10年(1998)7月28日
 (31)優先権主張番号 特願平9-201108
 (32)優先日 平9(1997)7月28日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全16頁)

(71)出願人 000000941
 錫潤化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 (72)発明者 藤田 雅幸
 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 錫潤化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内
 (72)発明者 日下部 正人
 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 錫潤化学工業株式会社高砂工業所内
 (72)発明者 中川 佳樹
 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 錫潤化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 エポキシ樹脂の接着強度を保ちつつ、硬くて
 もろい性質を改善し、耐候性のレベルを改良し、硬質か
 ら軟質に至る幅広い弾性体を与える低粘度の硬化性組成
 物を提供する。

【解決手段】 (A) 架橋性シリル基を少なくとも1個
 有するビニル系重合体、(B) エポキシ樹脂、を必須成
 分とする硬化性組成物を用い、硬化させる。

(3)

特開平11-100433

3

4

る分野には使用できないという問題がある。

【0005】これらの点を解決するために、耐候性に優れ、またエポキシ樹脂との相溶性のよい架橋性シリル基含有(メタ)アクリル系重合体を第3成分としてブレンドした、エポキシ-ポリエーテル-(メタ)アクリルの3元系が提案されている(特開平2-214759)。しかし、ここで用いられる(メタ)アクリル系重合体はフリーラジカル重合によって合成されているため、分子量分布が広く高粘度であり、エポキシ樹脂との混合物もまた高粘度になってしまうという問題がある。また、架橋性シリル基を高い比率で導入することができないために、ポリエーテル系重合体をブレンドすることによってせっかく得られた弾性的性質が損なわれてしまうという問題もある。

* 【0006】従つて本発明においては、エポキシ樹脂の接着強度を保ちつつ、その硬くて脆い性質を改善するとともに、耐候性のレベルも改良し、さらに、硬質から軟質にいたる幅広い弾性体を与える低粘度な硬化性組成物を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体とエポキシ樹脂を必須成分とする硬化性組成物を用いることにより、上記課題が

10 解決されることを見出し、本発明に到達した。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において使用される(I)成分のビニル系重合体は、下記一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有する。

$$-\left[Si(R^1)_{a-b}(Y)_bO \right]_c - Si(R^2)_{a-b}$$

(式中、R¹、R²は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または(R¹)_aSiO-(R²は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個のR¹は同一であってもよく、異なるてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹またはR²が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なるてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なるてもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0..1、または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、a+m+b ≥ 1であることを満足するものとする。)

上記Yで示される加水分解性基としては特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、a+m+b、すなわち、加水分解性基の総和は1~5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なるてもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合は20個程度まであってもよい。

【0009】一般式(1)の架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。本発明のビニル系重合体の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリ

* 【0006】従つて本発明においては、エポキシ樹脂の接着強度を保ちつつ、その硬くて脆い性質を改善するとともに、耐候性のレベルも改良し、さらに、硬質から軟質にいたる幅広い弾性体を与える低粘度な硬化性組成物を提供することを課題とする。

10 解決されることを見出し、本発明に到達した。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において使用される(I)成分のビニル系重合体は、下記一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有する。

$$-\left[Si(R^1)_{a-b}(Y)_bO \right]_c - Si(R^2)_{a-b}$$

(式中、R¹、R²は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または(R¹)_aSiO-(R²は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個のR¹は同一であってもよく、異なるてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なるてもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0..1、または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、a+m+b ≥ 1であることを満足するものとする。)

上記Yで示される加水分解性基としては特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、a+m+b、すなわち、加水分解性基の総和は1~5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なるてもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合は20個程度まであってもよい。

上記Yで示される加水分解性基としては特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、a+m+b、すなわち、加水分解性基の総和は1~5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なるてもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合は20個程度まであってもよい。

【0009】一般式(1)の架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。本発明のビニル系重合体の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリ

50 ル酸エチル、(メタ)アクリル酸-*n*-ブロピル、(メタ)アクリル酸イソブロピル、(メタ)アクリル酸-*n*-*n*-ブロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-*t*-*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*n*-ペンチル、(メタ)アクリル酸-*n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-*n*-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-*n*-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、*γ*-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-ペーブルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-ペーブルオロエチル-2-ペーブルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-ペーブルオロエチル、(メタ)アクリル酸2-ペーブルオロメチル、(メタ)アクリル酸2-ペーブルオロメチル-2-ペーブルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-ペーブルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-ペーブルフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-ペーブルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；ペーブルオエチレン、ペーブルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメ

(4)

5

トキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビパリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0010】一般式(1)の架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体で、上記のモノマーの中で(メタ)アクリル酸系モノマーを40重量%以上用いて合成することにより得られた(メタ)アクリル系重合体が、物性面からより好ましい。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量については特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる。

【0011】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量分布、すなわちゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物性を得るために、分子量分布は狭いのが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。

【0012】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、種々の重合法により得ることができ、その方法は特に限定されない。しかし、モノマーの汎用性、制御の容易性の点からラジカル重合法によって、直接架橋性シリル基を導入したり、1段階あるいは数段階の反応で架橋性シリル基に変換できる特定の官能基を有するビニル系重合体を得、この特定の官能基を架橋性シリル基に変換することにより架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を得る方法がより好まし

特開平11-100433

6

い。

【0013】架橋性シリル基を含む特定の官能基を有するビニル系重合体を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させるする「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。「一般的なラジカル重合法」は、簡便な方法であり本発明でも使用可能である。しかしこの方法では、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0014】「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0015】「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であり、本発明でも使用可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い重合体(M_w/M_n が1.1～1.5程度)が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0016】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義50も後者である。

(5)

特開平11-100433

8

7

【0017】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルト・ポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化合物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

【0018】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewski ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいは Sawamoto ら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0019】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化合物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物 (例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、周期表第7族、8族、9族、10族、11族元素を中心金属とする錯体が用いることができる。好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアノ化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ベンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス (2-

アミノエチル) アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 (RuCl₂(PPh₃)₃) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いいる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 (FeCl₂(PPh₃)₂)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 (NiCl₂(PPh₃)₂)、及び、2価のニッケルのビストリプチルホスフィン錯体 (NiBr₂(PBu₃)₂) も、触媒として好適である。

【0020】この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。上記重合反応は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ローブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、0～200℃の範囲で行うことができる。好ましくは、室温～150℃の範囲である。

【0021】一般式1で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、以下に例示する方法を利用して得ることが可能であるがこれらに限定されるわけではない。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては、

(A) アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法 (B) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法 (C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法 (D) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法 (E) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法；などがあげられる。

【0022】(A) の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は種々の方法で得られ

30

40

50

(6)

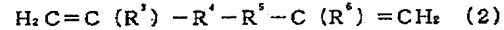
特開平11-100433

9

10

る。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(2)に挙げられるよう*



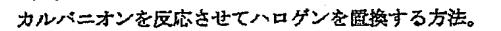
(式中、R'は水素またはメチル基を示し、R''は-C(O)-またはO-、またはm-、p-フェニレン基を示し、R''は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。R''は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0023】(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリプチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

【0024】(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(3)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

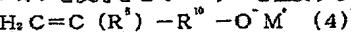


(式中、R'は上記と同じ、R''、R''はともにカルバニオンC-を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。R''は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。M'はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す) R'、R''の電子吸引基としては、-CO₂R、-C(O)Rおよび-CNの構造を有するものが特に好ましい。

【0025】(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、かかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケ

*一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

【0026】(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(4)あるいは(5)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、R'、M'は上記と同じ。R''は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、R'、M'は上記と同じ。R''は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)などが挙げられる。

【0027】上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は例として、

(E-a) ラジカル重合において特開平4-132706に示されるような、例えば四塩化炭素、塩化エチレン、四臭化炭素、臭化メチレンのようなハロゲン化合物を連鎖移動剤に用いる方法(連鎖移動剤法)。

【0028】(E-b) 前述のような有機ハロゲン化合物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法;などが挙げられるがこれらに限定されるわけではない。またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化合物と反応させる方法。

【0029】(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

(A-i) (メタ)アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化合物をビリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法;等が挙げられる。

【0030】本発明では(A-a)、(A-b)のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系

50

(7)

特開平11-100433

12

* 動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A-f)の方法がさらに好ましい。

【0031】また、架橋性シリル基を有するヒドロシリラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式(6)で示される化合物が例示される。

11

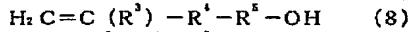
重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(A-b)の方法がさらに好ましい。反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移*

$H - [Si(R')]_n (Y)_m O]$ (式中、 R' 、 R'' 、 a 、 b 、 m 、 Y は前記に同じ。) 10 これらヒドロシリラン化合物の中でも、特に一般式(7) $H - Si(R')_n (Y)_m$ (7) (式中、 R' 、 Y 、 a は前記に同じ)で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

【0032】上記の架橋性シリル基を有するヒドロシリラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(O)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl$ (PPh_3)₃、 $RhCl$ I₃、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等が挙げられる。

【0033】(B)および(A-g)～(A-j)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(B-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(8)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

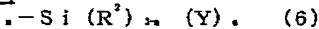


(式中、 R' 、 R'' 、 R''' は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0034】(B-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

(B-c) 例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

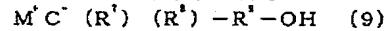


(B-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(9)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

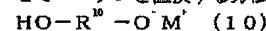


(式中、 R' 、 R'' 、 R''' は上記に同じ)

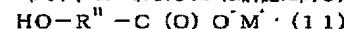
R' 、 R'' の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0035】(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(10)あるいは(11)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R'' および M' は前記に同じ)



(式中、 R'' および M' は前記に同じ)

等が挙げられる。

【0036】本発明では(B-a)～(B-e)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(B-b)の方法がさらに好ましい。反応性の高い

(8)

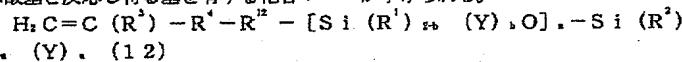
特開平11-100433

13

14

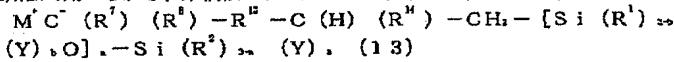
炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること（原子移動ラジカル重合法）により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から（B-i）の方法がさらに好ましい。

【0037】また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物*



（式中、R¹、R²、R³、R^a、Y、a、b、mは上記に同じ。R^bは、直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてよい。）

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。（D）の連鎖移動剤法で用いられる、架橋性シリル※



（式中、R¹、R²、R³、R⁴、Y、a、b、mは前記に同じ。R³は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてよい、R⁴は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。）

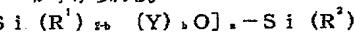
R⁷、R⁸の電子吸引基としては、-CO₂R、-C

（O）Rおよび-CNの構造を有するものが特に好ましい。

【0040】また、架橋性シリル基が少なくとも1個分

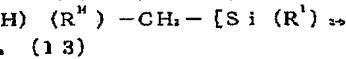
*物としては、例えばγ-イソシアネートプロピルトリメトキシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

【0038】（C）の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレートなどのような、下記一般式（12）で示すものが挙げられる。



※基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-14068、特公平4-55444に示される、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

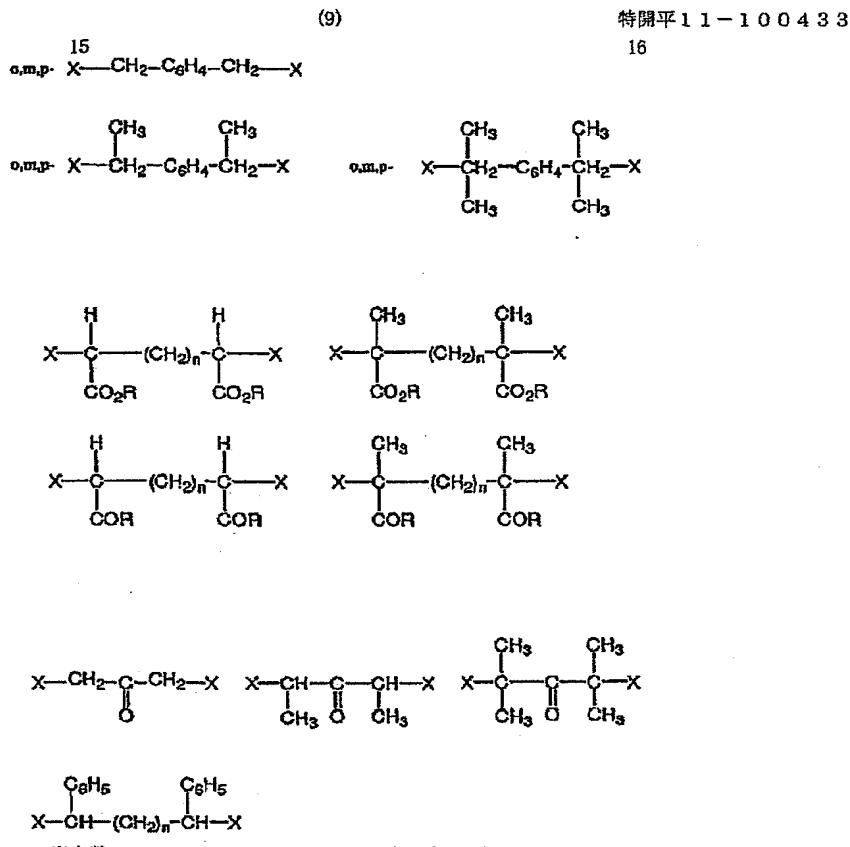
【0039】（E）の方法で用いられる、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体は前述のとおり（E-a）～（E-b）の方法で得ることができる。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式（13）で示すものが挙げられる。



子鎖の末端に有するビニル系重合体を、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いる重合法で得るために、開始点となる反応性の高い炭素-ハロゲン結合を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。それらの具体例としては、

【0041】

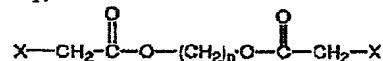
【化1】



【0042】(式中、Rは炭素数1～20のアルキル
基、炭素数6～20アリール基、または炭素数7～20
アラルキル基を表す。C_nH_{2n+2}は、フェニレン基を表す。
nは0～20の整数を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。)
【0043】
【化2】

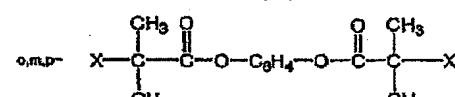
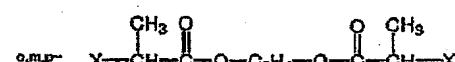
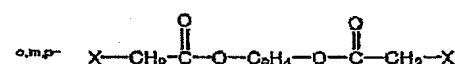
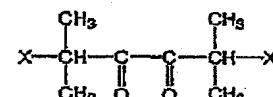
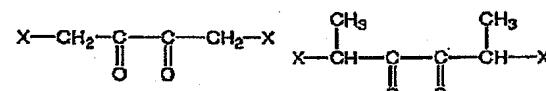
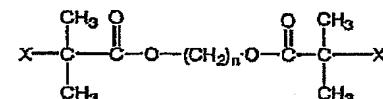
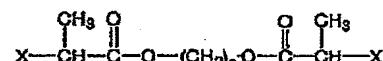
(10)

17



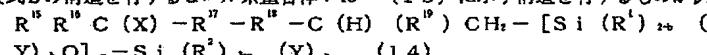
特開平11-100433

18



【0044】(式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。nは0~20の整数を表す。C₆H₄は、フェニレン基を表す。)等があげられる。架橋性シリル基を少なくとも1個分子鎖の末端に有するビニル系重合体は上記のほかにも、得ることができる。

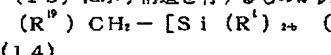
【0045】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端に架橋性シリル基を有し、他の末端が一般式2の構造を有するビニル系重合体*40



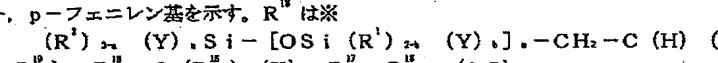
(式中、R^a、R^b、a、b、m、X、Yは上記に同じ。R^c、R^dは、独立して水素、または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または他端において相互に連結したもの、R^eは-C(O)O-、-C(O)-、または、o-、m-、p-フェニレン基を示す。R^fは※

*が得られる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンを架橋性シリル基有置換基に変換すれば、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

【0046】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式(14)、(15)に示す構造を有するものが例示される。



*直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。R^fは水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す。)



(11)

特開平11-100433

19

(式中、R¹、R²、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、
a、b、m、X、Yは上記に同じ)

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いると、片末端が架橋性シリル基、他の末端がハロゲンである重合体が得られるが、この重合体のハロゲンを置換できる、同一または異なる官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカシピリングさせることによっても、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0047】末端ハロゲンを置換できる、同一または異なる官能基を合計2個以上有する化合物としては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤に用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端がハロゲンである重合体が得られる。このようにして得られる重合体の末端のハロゲンをアルケニル含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができ、このアルケニル基を上述の方法などで架橋性シリル基に変換すれば、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0048】ゴム的な性質が要求される本用途においては、ゴム弹性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましく、全て分子鎖末端にあるのがさらに好ましい。従って、架橋性シリル基の少なくとも1個有するビニル系重合体を合成する際に用いる、水酸基、ハロゲンあるいはアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、これらの官能基が分子鎖の末端に存在するものであることが好ましい。

【0049】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、例えば特公平3-14068、特公平4-55444、特開平6-211922などに開示されているが、これらの方法は「連鎖移動剤法」を用いているので、これらの架橋性シリル基は比較的高い割合で末端に存在するが、得られる重合体の分子量分布が一般的には2以上と広く、粘度が高くなるという問題がある。従って分子量分布の狭い、粘度の低い、高い割合で末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得るにはリビングラジカル重合法を用いるのが好ましい。

【0050】本発明における(I)成分であるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロビレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹

20

脂、m-アミノフェノール型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル- α -トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンのような多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのような不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用され得る。

【0051】これらのエポキシ樹脂の中でもエポキシ基を一分子中に少なくとも1個有するものが、硬化に際し、反応性が高く硬化物が3次元的網目を作りやすいなどの点から好ましい。具体的にはビスフェノールA型エポキシ樹脂類、ノボラック型エポキシ樹脂類がより好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂類が更に好ましい。これらエポキシ樹脂は単独もしくは2種以上を混合して用いることができる。

【0052】また、エポキシ樹脂の各種硬化剤を併用する一層効果が出る場合もあり、各種硬化剤の併用も本発明に包含される。そのような硬化剤を例示するならば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルビペラジン、BASF社製ラミロンC-260、CIBA社製Araldit HY-964、ローマンドハース社製メンゼンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、m-キシレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の1級アミン、(CH₂)_nN(CH₃)₂N(CH₃)₂ (式中nは1~10の整数)で示される直鎖状ジアミン、(C₂H₅)₂-N(CH₃)₂-CH₂ (式中nは0~10の整数)で示される直鎖第3級アミン、テトラメチルグアニジン、N{ (CH₂)_nCH₃} (式中nは1~10の整数)で示されるアルキル第3級モノアミン、トリエタノールアミン、ビペリジン、N,N'-ジメチルビペラジン、トリエチレンジアミン、ビリジン、ビコリン、ジアザビシクロウンデセン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の第2級または第3級アミン、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ビロメリット酸、無水ベンゾフエノンテトラカルボン酸等の酸無水物、各種ポリアミド樹脂、ジシアミドおよびその誘導体、各種イミダゾール類、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシランなどの一分子中にアミノ基と加水分解性シリル基を有する化合物、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得られるケチミン等が挙げられる。ケ

(12)

21

チミン化合物の具体例としては例えば特開平7-242737号公報などが挙げられる。

【0053】またこの硬化性樹脂組成物に、一般式(1)で示される架橋性シリル基とエポキシ基の両方に反応可能な基を有する化合物を添加すると強度がより向上するので好ましい。その具体例としては、例えばN-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0054】本発明の硬化性組成物において、(I)成分の架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体と(II)成分のエポキシ樹脂の混合比は、重量比で100/1~1/100の範囲が好ましいが、100/5~5/100の範囲にあることがさらに好ましい。またこの硬化性組成物は線膨張係数の異なる材料の接着や、ヒートサイクルにより繰り返し変位を受けるような部材の接着に用いる弹性接着剤として用いるのがさらに好ましい。

【0055】本発明の架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしくてもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネット、テトラブロピルチタネット等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫マレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫オキシドとカルボン酸エステルあるいはカルボン酸あるいは水酸基含有化合物の反応物、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジソプロポキシアアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物；ジルコニウムテトラアセチルアセトナートジルコニウムテトライソプロポキサイド、ジルコニウムテトラブチキサイドなどの有機ジルコニウム化合物；オクチル酸錫などの有機錫化合物；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モノホリン、N-メチルモノホリン、1,3-ジアザビシクロ(5,4,6)ウンデセナー7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；テウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミ

特開平11-100433

22

ノ基を有するシランカップリング剤、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0~10重量部使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

10 【0056】本発明の硬化性組成物の機械物性を調整する目的で充填材を添加できる。具体的には、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材が使用できる。これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対して1~200重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対して1~200重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。これら充填材は1種類で使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

20 【0057】また物性および粘度の調整のために可塑剤を添加できる。具体的には、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアシペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；ポリエリレングリコール、ポリプロピレングリコールあるいはこれらの水酸基を変換したポリエーテル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等が挙げられ、これらを単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。可塑剤量は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し

30

40

50

(13)

特開平11-100433

23

て0~100重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる接着促進剤は、本発明による重合体自体がガラス、ガラス以外のセラミック類、金属等に対して接着性を有していたり、各種プライマーを使用することにより広範囲の材料に対して接着させることができるので必ずしも必要ではないが、各種被着体に対する安定的な接着性を得るために用いるのが好ましい。

【0058】接着促進剤としては、フェノール、ケレンール、キシレノール、レゾルシノール、アルキルフェノール、変性フェノール（たとえば、カシュー-オイル変性フェノール、トルオイル変性フェノールなど）などのフェノール系化合物とホルマリン、パラホルムアルデヒドなどのアルデヒド系化合物との反応により得られるレゾール型またはノボラック型のフェノール樹脂；硫黄；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂；テトラブチルチタネートなどのアルキルチタネート類、トリレジソシアネート、ジフェニルメタンジソシアネートなどの芳香族ポリソシアネート； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物； γ -メルカブトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にメルカブト基と架橋性シリル基有する化合物； γ -イソシアートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアートプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にイソシアート基と架橋性シリル基有する化合物；上記のような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物と一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物あるいは一分子中にイソシアート基と架橋性シリル基有する化合物の反応物； γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中に（メタ）アクリロキシ基と架橋性シリル基有する化合物と上記のような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化

10

24

物の反応物；などが挙げられる。これらは単独で使用しても2種類以上併用しても良い。なかでも物性および接着性の制御が比較的容易な一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物、一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物、一分子中にメルカブト基と架橋性シリル基有する化合物、一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物と一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物の反応物、一分子中に（メタ）アクリロキシ基と架橋性シリル基有する化合物と一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物の反応物などのような一分子中に窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物が好ましい。接着性の高さから、上記の窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基が、アミノ基、イソシアート基あるいはこれらが反応することにより生成する基である、一分子中に窒素原子を有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物がさらに好ましい。

20

【0059】上記接着促進剤は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0.01から20重量部使用されるのが好ましい。0.01重量部では接着性の改善効果が発現しにくく、20重量部越えると硬化物の物性に悪影響を与える。接着促進剤の添加量は、好ましくは0.1~10重量部、さらには好ましくは0.5~5重量部である。

30

【0060】硬化性組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げて伸びを出したりして物性を制御するために、物性調整剤を用いることができる。物性調整剤としては例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-ブロピルトリメトキシシランなどのアルキルアルコキシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシランなどのアルキルイソプロペノキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシランなどの各種シランカップリング剤、シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が必要に応じて添加される。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0~20重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。

40

【0061】硬化性組成物の硬化速度を速めたり、遅らせたりするために硬化性調整剤を、また貯蔵中の増粘を抑えるために貯蔵安定性改良剤を添加することができる。硬化性調整剤あるいは貯蔵安定性改良剤としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類；オルトギ酸メチルナドノオルトエステル類；テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの架橋性シリル基有する化合物；2-エチルヘキサン酸などのカルボン酸類などが挙げられる。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100

50

(14)

25

重量部に対し、0～20重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。

【0062】本発明の硬化性組成物はその他に、トルエン、メチルエチルケトンなどの各種溶剤；各種シランカップリング剤、架橋性シリル基を有するポリシロキサンなどの各種変性剤；ポリアミドワックス、水添ヒマシ油、金属石鹼などのレオロジー特性調整剤；紫外線硬化性樹脂、酸素硬化性樹脂などの表面特性および／あるいは耐候性改良剤；顔料、染料などの着色剤；老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、難燃化剤などのような添加剤も任意に使用してもよい。本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿分を吸収することにより硬化する1成分型として調製することも可能である。また、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体とその硬化触媒、エポキシ樹脂とその硬化剤あるいは硬化触媒をそれぞれ別に配合しておき、使用前に混合する多成分型として調整することも可能である。さらに架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体とエポキシ樹脂の硬化剤あるいは硬化触媒を主成分とするA液、エポキシ樹脂と架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の硬化触媒を主成分とするB液をそれぞれ別に配合しておき、使用前に混合する2成分型として調製することも可能である。取り扱いが容易で、施工時のミスも少ない1成分型がより好ましい。以下に本発明を実施例に基づき説明するが、下記実施例に限定されるものではない。

(合成例1)

末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

5.0mLフラスコに臭化第一銅0.63g(4.4mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン0.76g(4.4mmol)、アセトニトリル5mL、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル1.6g(4.4mmol)、アクリル酸ブチル4.4.7g(34.9mmol)を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下で70℃7時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより末端にBr基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で10700、分子量分布1.15であった。

末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

窒素雰囲気下、200mLフラスコに上記で得た末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)35g、ペンテン酸カリウム2.2g(16.1mmol)、DMAc35mLを仕込み、70℃で4時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウムおよび生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。得られた重

特開平11-100433

26

合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で11300、分子量分布1.12であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は1.82個であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

20.0mL耐圧反応管に上記で得た末端にアルケニル基を有する重合体15g、メチルジメトキシシラン1.8mL(14.5mmol)オルトギ酸メチル0.26mL(2.4mmol)、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン)10⁻⁴mmolを仕込み、100℃で4時間反応させ、末端に架橋性シリル基を有する重合体を得た。得られた重合体の粘度は4.4Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で11900、分子量分布1.12であった。また¹H-NMR分析により重合体1分子あたりの架橋性ケイ素基の個数は1.46個であった。

(参考例1)

20 合成例1のポリマー硬化物の物性測定

合成例1で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対し、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。50℃で20時間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は9.5%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)ところ破断強度は0.26MPa、破断伸びは8.4%であった。

(比較合成例1)

架橋性ケイ素基含有モノマーを用いた架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

トルエン400g、アクリル酸ブチル38.5g、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル15g、アゾビスイソブチロニトリル6gを1Lフラスコ中で窒素バーリングしながら105℃で7時間重合した。トルエンを留去することにより架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)が得られた。この重合体の粘度は7.4Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、8500、分子量分布は2.47であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの平均の水酸基の個数は1.40個であった。

(比較参考例1)

比較合成例1のポリマー硬化物の物性測定

合成例1で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対し、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。50℃で20時間加熱硬化させ

50

(15)

27

ることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は7.8%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)ところ破断強度は0.14MPa、破断伸びは6.9%であった。

(比較合成例2)

水酸基末端ポリプロピレンオキサイドの合成

オートクレーブにヘキサシアノコバルト酸亜鉛ーグライム錯体0.04g、ジプロピレンジリコール2.0gのTHF溶液、プロピレンオキサイド9.6gを添加し、窒素雰囲気下、7.6℃で反応させた。その後プロピレンオキサイド14.5.2gを反応系に追加した。未反応モノマーと溶媒を回収、精製し、油状物15.0gを得た。

生成物はGPC分析で単一ピークを示し、分子量分布(Mw/Mn)は1.14であった。またその水酸基価は、11.8mgKOH/gであった。

不飽和基末端ポリプロピレンオキサイドの合成

上記で得られた水酸基末端ポリプロピレンオキサイド12.0gにナトリウムメトキシドのメタノール溶液(28wt%)5.8g(30.2mmol)を加え、オートクレーブ中で130℃で1時間反応させた後、減圧脱揮した。窒素雰囲気下に戻し、塩化アリル2.8g(36.2mmol)を添加し、2時間反応させた。この反応混合物をヘキサンに溶解し、ケイ酸アルミニウムで吸着処理した後ヘキサンを減圧留去することにより不飽和*

用いた重合体	実験例1		比較例1		比較例2	
	重合体:エピコートB28	(重量比)	合成例1	比較合成例1	比較合成例2	比較合成例2
	2:1	1:1	分離済りなし	分離済りなし	分離済りなし	分離済りなし
			分離済りなし	分離済りなし	分離済りなし	分離済りあり

【0064】実施例1および比較例1はいずれの系でもビニル系重合体とエポキシ樹脂は相溶していた一方で、比較例2のポリエーテル系重合体は2:1では相溶するものの1:1では2相に分離しており、ビニル系重合体とエポキシ樹脂の相溶性の高いことがわかる。

(実施例2) 合成例1で得たビニル系重合体100重量部に対し、エピコート828を50重量部、シラノール結合触媒(#918、三共有機型)2重量部、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを5重量部、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン2重量部、水1重量部を混合し、遠心脱泡後に平型型枠に混合液を流し込み室温で1日、50℃で3日養生し、硬化物のシートを作製した。硬化物

(15) 特開平11-100433

28

* 基末端ポリプロピレンオキサイドを得た。

架橋性シリル基末端ポリプロピレンオキサイドの合成
上記の合成で得られた不飽和基末端ポリプロピレンオキサイド12.0gを耐圧ガラス製反応容器に仕込み、塩化白金酸のイソプロパノール溶液(2.5gのHgPtCl₆・6H₂Oを5.0gのイソプロパノールに溶解したもの)0.02gを添加後、30分攪拌した。メチルジメトキシシラン2.1g(2.0mmol)を滴下し90℃で2時間反応させた。減圧することにより揮発分を除去し、架橋性シリル基末端ポリプロピレンオキサイドを得た。この重合体の粘度は6Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、17300、分子量分布は1.14であった。

(実施例1) 合成例1で得た末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-*n*-ブチル)とエピコート828(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ製)を重量比2:1および1:1で混合し遠心脱泡して泡を抜いた。静置7日後に混合液の様子を観察し、相溶性を判定した。結果を表1に示した。

(比較例1、2) 合成例1で得た重合体の代わりに比較合成例1および2で得た重合体を用いた他は実施例1と同様にして、相溶性の判定をおこなった。結果を表1にあわせて示した。

【0063】

【表1】

実験例1	比較例1	比較例2
分離済りなし	分離済りなし	分離済りなし
分離済りなし	分離済りなし	分離済りあり

のシートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験をおこない30%伸長時応力(M30)測定した(200mm/min)。またA1050Pのアルミニウム試験片に塗布し、室温で3日50℃で4日養生した。JIS K6850に基づき引っ張りせん断接着強さ試験をおこなった。結果を合わせて表2に示した。

(比較例3、4) 合成例1で得た重合体の代わりに比較合成例1および2で得た重合体を用いた他は実施例2と同様にして、物性を測定した。結果を合わせて表2に示した。

【0065】

【表2】

(16)

特開平11-100433

29

30

用いた重合体	実施例2		比較例3 比較合成例1	比較例4 比較合成例2
	合成例1			
M30(MPa)	4.9		1.5	0.4
せん断強さ(MPa)	6.5		4.6	6.6

【0066】実施例2は高モジュラスでせん断強度も高いものである。比較例3の配合混合物は実施例2のものよりも高粘度であり、取扱いにくいものであった。また硬化物はモジュラスもせん断強度も低く、接着剤として不十分な物性であった。比較例4はせん断強度は十分であるがモジュラスが低いため、接着部での変形量が大きくなりすぎて不適切である。

(実施例3) 合成例1で得たビニル系重合体100重量部に対し、エピコート828を100重量部、シラノール結合触媒(#918、三共(有機製))2重量部、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを10重量部、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノブ*

*ロピルトリメトキシシラン2重量部、水1重量部を混合し、A1050Pのアルミニウム試験片に塗布し、室温で3日50℃で4日養生した。JIS K6850に基づき引っ張りせん断接着強さ試験をおこなった。結果を表3に示した。

(比較例5、6) 合成例1で得た重合体の代わりに比較合成例1および2で得た重合体を用いた他は実施例3と同様にして、物性を測定した。結果を合わせて表3に示した。

【0067】

【表3】

用いた重合体	実施例3		比較例5 比較合成例1	比較例6 比較合成例2
	合成例1			
せん断強さ(MPa)	8.0		5.0	8.9

【0068】比較例5の配合混合物は実施例3のものよりも高粘度であり、取扱いにくいものであった。実施例3および比較例6は十分な強度を有していた。しかし比

較例6は比較例2で示したように相溶しない組成であるので、物性の安定的な発現という点から不適切である。比較例5の強度は不足していた。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-100433
(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.Cl. C08G 59/42

(21)Application number : 10-212092 (71)Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 28.07.1998 (72)Inventor : FUJITA MASAYUKI
KUSAKABE MASATO
NAKAGAWA YOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 09201108 Priority date : 28.07.1997 Priority country : JP

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition, improved in hard and brittle properties and weather resistance or the like while retaining the adhesion of an epoxy resin and useful especially as an elastic adhesive by including a specific vinylic monomer having a crosslinkable silyl group and an epoxy resin therein.

SOLUTION: This composition is obtained by mixing (A) a vinylic polymer, having at least one crosslinkable silyl group represented by the formula $[\text{Si}(\text{R1})_2-\text{b}(\text{Y})\text{bO}]_m-\text{Si}(\text{R2})_3-\text{a}(\text{Y})\text{a}$ {R1 and R2 are each a 1-20C alkyl, a 7-20C aryl or the like; Y is OH or the like; (a) is 0, 1, 2 or 3; (b) is 0, 1 or 2; (m) is an integer of 0-19, with the proviso that $[(\text{a})+\text{mb}] \geq 1$ } having preferably <1.8 ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight, especially an acrylic or a methacrylic polymer with (B) an epoxy resin, especially a bisphenol A type epoxy resin at a mixing ratio of the components A/B within the range of (100/1) to (1/100) expressed in terms of weight ratio.

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

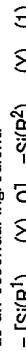
2. *** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The following two ingredients: A vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups shown by (1) general formula (1), a hardenability constituent which uses a (II) epoxy resin as an essential ingredient.



[Each of R¹ and R² among a formula An aryl group of the carbon numbers 1-20, An aryl group of the carbon numbers 6-20, an aralkyl group of the carbon numbers 7-20, or (R) ₃SiO - (R is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) three R' being the same and differing --- *** --- when the Tori ORGANO siloxy group shown is shown and R' or two or more R² exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis and two or more Y exists, they may be the same and may differ. a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2, m is an integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is a+m b>=1.]

[Claim 2] (1) The hardenability constituent according to claim 1 whose ratio of weight average molecular weight and a number average molecular weight which were measured with gel permeation chromatography of a vinyl system polymer of an ingredient is less than 1.8.

[Claim 3] (1) A vinyl system polymer of an ingredient is a hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-2 which are acrylic (meta) polymers.

[Claim 4] (1) It is a hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-3, wherein a manufacturing method of a vinyl system polymer of an ingredient is a living-radical-polymerization method.

[Claim 5] (1) It is a hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-4, wherein a manufacturing method of a vinyl system polymer of an ingredient is the atomic move RA_nR_nR₁R₁ polymerizing method.

[Claim 6] (1) It is a hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-5 which have the crosslinkable silyl groups shown by a general formula (1) of an ingredient in at least one molecular chain terminals.

[Claim 7] (1) A process: (1) organic halogenated compound of the following [polymer / which has at least one crosslinkable silyl groups shown by a general formula (1) of an ingredient / vinyl system], Or a vinyl system polymer which has halogen at the end by using a sulfonyl halide compound as an initiator and carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst is manufactured, (2) By making a oxy anion which has an alkanyl group react, and replacing halogen, It is a hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-6 which are the polymers obtained by; to which a hydrosilane compound which has the crosslinkable silyl groups which manufactures a vinyl system polymer which has an alkanyl group at the end, and is shown by (3) general formulas (1) is made to react.

[Claim 8] (1) By polymerizing by a living-radical-polymerization method, a vinyl system polymer which has the crosslinkable silyl groups shown by a general formula (1) of an ingredient the following process: (1) vinyl system monomers, Manufacture a vinyl system polymer and a vinyl system polymer which has an alkanyl group at the end by making a compound which (2) Continues and has at least two low alkanyl groups of polymerization nature react is manufactured, It is a hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-6 which are the polymers obtained by; changed into a silyl group content substituent by making a hydrosilane compound which has the crosslinkable

silyl groups which shows an end alkanyl group by the general formula 1 react.
 [Claim 9] (1) An epoxy resin of an ingredient is a hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-8 which are bisphenol A type epoxy resins.
 [Claim 10] Elastic adhesives using a hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-9.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. *** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hardenability constituent by which refining was carried out with the vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups. While sticking firmly to various substrates by blending to an epoxy resin in more detail after hardening, it has elastic character and is related with a hardenability constituent useful especially as elastic adhesives.

[0002]

[Description of the Prior Art] Epoxy resin adhesive is used in the wide range industrial fields, such as a car, a vehicle, an airplane, shipbuilding, electronics, construction, and engineering works, from the metal, a plastic, wood, glass, ceramics, a stone, and concrete. However, since [that an elastic modulus is high] energy absorbing capacity is low, the hardened material generally has a hard and weak fault. For this reason, it has left the problem to adhesion of material which a coefficient of linear expansion is large and is different, and adhesion of a member which receives displacement repeatedly by a thermo cycle like a building material.

[0003] In order to solve this problem — an epoxy resin — crosslinkable silyl groups — even if small, what is called modified silicone system elastic adhesives that blended the polyether system polymer which has one piece are used widely.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the elastic adhesives by the above-mentioned epoxy resin and the blend of a polyether system polymer have various problems. First, an epoxy resin and the polyether system polymer which has crosslinkable silyl groups have bad compatibility. Usually, although the soft elastic body of the structure in which the epoxy resin carried out micro-disperse into the matrix of a polyether polymer is obtained, the thing of the hard type which the polyether polymer distributed in the epoxy matrix conversely cannot be obtained. A polyether system polymer has the problem that it cannot be used in the field as which weatherability and heat resistance are generally required from having the 3rd class hydrogen group in main chain structure.

[0005] In order to solve these points, three element systems of the epoxy-polyether (meta) acrylic and the polyether system polymer which has crosslinkable silyl-groups content (meta) acrylic polymer with sufficient compatibility with an epoxy resin as a third component are proposed (JP,2-214,59,A). However, since the acrylic polymer used here (meta) is compounded by the free radical polymerization, molecular weight distribution is hyperviscosity widely and there is a problem that a mixture with an epoxy resin will also be hyperviscosity. Since crosslinkable silyl groups cannot be introduced by a high ratio, there is also a problem that the elastic character obtained with much trouble will be spoiled by blending a polyether system polymer.

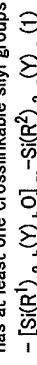
[0006] Therefore, in this invention, while improving the hard and weak character, maintaining the adhesive strength of an epoxy resin, a weatherproof level is also improved and let it be a technical problem to provide the hypoviscosity hardenability constituent which gives the broad elastic body from hard to elasticity further.

[0007]

[Means for Solving the Problem] By using a hardenability constituent which uses as an essential ingredient a vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups, and an epoxy

resin, it found out that an aforementioned problem was solved and this invention was reached.

[0008] [Embodyment of the Invention] The vinyl system polymer of the (1) ingredient used in this invention has at least one crosslinkable silyl groups shown with a following general formula (1).



[Each of R¹ and R² among a formula The alkyl group of the carbon numbers 1-20, The aryl group of the carbon numbers 6-20, the aralkyl group of the carbon numbers 7-20, or (R)₃SiO — (R)' is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) three R' being the same and differing — *** — when the Tori ORGANO siloxy group shown is shown and R' or two or more R' exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis and two or more Y exists, they may be the same and may differ. a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2.

Especially as a hydrolytic basis shown by the above-mentioned Y, it is not limited, but can use a publicly known thing conventionally, and specifically, The point of hydrogen, a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, a KETOISI-HI mate group, an amino group, an amide group, an aminoxy group, a sulphydryl group, an alkenyloxy group, etc. being mentioned, and hydrolysis nature being mild and being easy to deal with it to especially an alkoxy group is preferred. This hydrolytic basis and a hydroxyl group can be combined with one silicon atom in the 1-3 ranges, and total of a+m, i.e., a hydrolytic basis, has the preferred range of 1-5. When a hydrolytic basis and a hydroxyl group join together in [two or more] a cross-linking silicon group, they may be the same or may differ. The number of the silicon atoms which constitute a cross-linking silicon compound may be one, and although it may be two or more pieces, there may be a case of the silicon atom connected by the siloxane bond to about 20 pieces.

[0009] As a monomer which constitutes the main chain of the vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups of a general formula (1), there are no restrictions in particular and various kinds of things can be used. Especially as a vinyl system monomer used for manufacture of the main chain of the vinyl system polymer of this invention, it is not limited but various kinds of things can be used. If it illustrates, acrylic acid (meta), methyl acrylate (meta), (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta)-n-propyl, acrylic acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic acid-n-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid-tert-butyl, acrylic acid (meta)-n-pentyl, (Meta) Acrylic acid-n-hexyl, acrylic acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic acid-n-heptyl, acrylic acid (meta)-n-octyl, (Meta) Acrylic acid-2-ethylhexyl, acrylic acid (meta) nonyl, (Meta) Detyl acrylate, acrylic acid (meta) dodecyl, acrylic acid (meta) phenyl, (Meta) Acrylic acid tolyl, acrylic acid (meta) benzyl, acrylic acid (meta)-2-methoxyethyl, (Meta) Acrylic acid-3-methoxy propyl, acrylic acid (meta)-2-hydroxyethyl, (Meta) Acrylic acid-2-hydroxypropyl, acrylic acid (meta) stearyl, metacyclydyl acrylate (meta), acrylic acid (meta)-2-aminoethyl, gamma-(methacryloyl oxypropyl) trimethoxysilane, the ethylenesoxide addition of acrylic acid (meta), (Meta) Acrylic acid trifluoromethyl methyl, an acrylic acid (meta) 2-trifluoro methyl ethyl, (Meta) Acrylic acid 2-perfluoro ethylethyl, acrylic acid (meta)-2-perfluoro ethyl-2-perfluoro butylethyl, (Meta) Acrylic acid 2-perfluoro ethyl, acrylic acid (meta) perfluoro methyl, (Meta) Acrylic acid JPA fluoromethyl, acrylic acid (meta) 2-perfluoro methyl-2-perfluoro ethylmethyl, (Meta) Acrylic acid 2-perfluoro hexadecylethyl; Styrene, (Meta) Acrylic acid series (meta) monomers, such as acrylic acid 2-perfluoro ethylethyl, acrylic acid (meta) 2-perfluoro ethyl, acrylic acid (meta) 2-perfluoro methyl ester of silicon content vinyl system monomer; maleic anhydrides, such as fluoride content vinyl monomer vinyltrimetoxysilane, such as perfluoro propylene and vinylidene fluoride, and vinyltrithoxysilane, maleic acid, and maleic acid; Fumaric acid, Monoalkyl ester and dialkyl ester of fumaric acid; Maleimide, Methylmaleimide, ethylmaleimide, propyl maleimide, butylmaleimide, dodecylmaleimide, stearyl maleimide, Maleimide system monomers, such as phenylmaleimide and cyclohexylmaleimide; Acrylonitrile, Nitrile group content vinyl system monomers, such as a methacrylonitrile; Acrylamide, Amide group content vinyl system monomers, such as methacrylamide; Vinyl acetate, Conjugated dienes, such as alkenes; Butadiene, such as vinyl ester; Ethylene, such as vinyl propionate, Vinyl vinylidene chloride, an allyl chloride, allyl alcohol, etc. are mentioned. These may be used

independently, and even if it carries out copolymerization of the plurality, they are not cared about. Acrylic acid (meta) expresses acrylic acid and/, or methacrylic acid with the above-mentioned expressive form.

[0010]The acrylic (meta) polymer obtained by compounding the crosslinkable silyl groups of a general formula (1) in the above-mentioned monomer with the vinyl system polymer which it has at least one piece, using an acrylic acid series (meta), monomer 40% of the weight or more is more preferred from a physical-properties side. Although there is no restriction in particular about the molecular weight of the vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups, it is preferred that it is in the range of 500-100000. The original characteristic of a vinyl system polymer is it hard to be revealed that a molecular weight is 500 or less, and handling becomes difficult that it is 10000 or more.

[0011]There is no restriction in particular about the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) and the number average molecular weight (Mn) which measured crosslinkable silyl groups according to the molecular weight distribution of the vinyl system polymer which it has at least one piece, i.e., gel permeation chromatography. However, in order easily and to acquire hardened material physical properties sufficient moreover, the molecular weight distribution of narrow one is preferred. [by stopping low the viscosity at the time of considering it as a hardenability constituent.] It is 1.3 or less still more preferably 1.4 or less still more preferably 1.5 or less still more preferably 1.6 or less still more preferably 1.7 or less more preferably [as a value of molecular weight distribution, less than 1.8 are preferred, and].

[0012]The vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups can be obtained by the various polymerizing methods, and the method in particular is not limited. By however, the point of the flexibility of a monomer, and the ease of control to a radical polymerization method. The vinyl system polymer which has a specific functional group which can introduce crosslinkable silyl groups directly or can be changed into crosslinkable silyl groups at one step or several steps of reactions is obtained. The method of obtaining the vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups is more preferred by changing this specific functional group into crosslinkable silyl groups.

[0013]The radical polymerization method used in the method of compounding the vinyl system polymer which has a specific functional group containing crosslinkable silyl groups. It can classify into the "control radical polymerization method" which can introduce a specific functional group into "the general radical polymerization method" to which copolymerization of the monomer which has a specific functional group, and the vinyl system monomer is only carried out, and to carry out, and the position by which the end etc. were controlled using an azo compound, a peroxide, etc. as a polymerization initiator. "A general radical polymerization method" is a simple method, and it is [method] usable also in this invention. However, since the monomer which has a specific functional group in this method is not introduced into a probable polymer, when it is going to obtain a polymer with a high rate of organic-functions-izing, it is necessary to use this monomer quite in large quantities, and there is a problem that the rate of a polymer that this specific functional group is not introduced becomes large, by use in small quantities conversely. Since it is a free radical polymerization, the problem that only a large polymer with high viscosity is obtained also has molecular weight distribution.

[0014]A "control radical polymerization method" further, By polymerizing using the chain transfer agent which has a specific functional group. It can classify into the "living-radical-polymerization method" the polymer of the molecular weight as a design is obtained mostly, by growing without the "chain transfer agent method" the vinyl system polymer which has a functional group at the end is obtained, and a polymerization growth end causing a termination reaction etc.

[0015]Although the "chain transfer agent method" can obtain a polymer with a high rate of organic-functions-izing and it is usable also in this invention, the chain transfer agent which has quite a lot of specific functional groups to an initiator is required, and there is a problem on the financial side also including processing. Like the above-mentioned "general radical polymerization method", since it is a free radical polymerization, the problem that only the polymer whose viscosity it is large and is high is obtained also has molecular weight distribution. Unlike these polymerizing methods, a "living-radical-polymerization method". Since a rate of polymerization is high, and the termination reaction by radical coupling etc. occurs easily, though it is a radical polymerization made difficult [control]. While a termination reaction does not occur easily and the narrow polymer (Mw/Mn is 1.1 to about 1.5) of

molecular weight distribution is obtained, a molecular weight is freely controllable by the preparation ratio of a monomer and an initiator.

[0016]Therefore, since the monomer which can obtain a polymer with molecular weight distribution narrow, [a "living-radical-polymerization method"] and low viscosity, and also has a specific functional group can be introduced into the almost arbitrary positions of a polymer. As a manufacturing method of the vinyl system polymer which has the above-mentioned specific functional group, it is more desirable. Although living polymerization means the polymerization in which an end always continues having activity and the chain grows in the narrow sense, the pseudo-living polymerization which grows while that by which the end was inactivated, and the activated thing are generally in an equilibrium situation is also included. The definition in this invention is also the latter.

[0017]As for the "living-radical-polymerization method", research is positively made into various groups in recent years. As the example, for example A, journal OBU American chemical society (J. Am. Chem. Soc.), 1994, 116 volumes, the thing using a cobalt porphyrin complex as shown in 7943 pages, Macro leakage-at-bulk KYURUZU (Macromolecules), 1994, The thing using radical scavengers, such as a nitroxide compound as shown in 27 volumes and 7228 pages, The "atom transfer radical polymerization" (Atom Transfer Radical Polymerization:ATRP) etc. which uses an organic halogenated compound etc. as an initiator and makes a transition metal complex a catalyst is raised.

[0018]Also in a "living-radical-polymerization method", an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, The "atom-transfer-radical-polymerization method" which polymerizes a vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst. As a manufacturing method of the vinyl system polymer which in addition to the feature of the above-mentioned "living-radical-polymerization method" has halogen comparatively advantageous to a functional group conversion reaction etc. at the end, and has a specific functional group from the flexibility of a design of an initiator or a catalyst being large, it is still more desirable. As this atom-transfer-radical-polymerization method, Matyjaszewski et al. [for example,], Journal OBU American chemical society (J. Am. Chem. Soc.) 1995, 117 volumes, 5614 pages, macro leakage-at-bulk KYURUZU (Macromolecules) 1995, 28 volumes, 701 pages, science (Science) 1996, 272 volumes, 28 volumes, 1721 pages, etc. will be mentioned in 866 pages, WO 97/No. 30421 gazette, WO 97/No. 18247 gazette or Sawamoto et al., and macro leakage-at-bulk KYURUZU (Macromolecules) 1995. [0019]The organic halogenated compound which has an organic halogenated compound, especially a reactant high carbon-halogen bond in this atom transfer radical polymerization. (For example, the carbonyl compound which has halogen in an alpha position and the compound which has a benzyl position), or a sulfonyl halide compound is used as an initiator. As a transition metal complex used as a catalyst of the above-mentioned atom transfer radical polymerization, the complex used as a central metal can use the 7th fellows of the periodic table, eight fellows, nine fellows, ten fellows, and 11 group elements. As a desirable thing, the complex of zerovalent copper, univalent copper, a divalent ruthenium, divalent iron, or divalent nickel is mentioned. Especially, a copper complex is preferred. If a univalent copper compound is illustrated concretely, they will be a cuprous chloride, the first copper of bromination, a cuprous iodide, a cuprous cyanide, copper I oxide, the first copper of perchloric acid, etc. When using a copper compound, in order to improve catalytic activity 2,2'-bipyridyl and its derivative, Ligands, such as polyamine, such as a 1,10-phenanthroline and its derivative, tetramethylethylene diamine, pentamethyl diethyl/enetriamine, and hexamethyl tri(2-aminoethyl) amine, are added. The tristriphenyl phosphine complex (RuCl₂(PPh₃)₃) of divalent ruthenium chloride is also preferred as a catalyst. When using a ruthenium compound as a catalyst, aluminum alkoxides are added as an activator. The screw triphenyl phosphine complex of divalent iron (FeCl₂(PPh₃)₂). The screw triphenyl phosphine complex (NiBr₂(PBu₃)₂) of divalent nickel and the screw tributyl phosphine complex (NiBr₂(PBu₃)₂) of divalent nickel are also preferred as a catalyst.

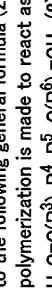
[0020]As a monomer of a vinyl system used in this polymerization, there are no restrictions in particular and all the already illustrated things can be used conveniently. The above-mentioned polymerization reaction can be performed in a non-solvent or various kinds of solvents. As a solvent, for example Hydrocarbon system solvent; diethylether, such as benzene and toluene, Ether system solvents, such as a tetrahydrofuran; Halogenated hydrocarbon system solvent; acetone, such as a methylene chloride and chloroform. Ketone solvent, such as methyl ethyl ketone and methyl isobutyl

ketone; Methanol, ethanol, propanol, isopropanol, *n*-butyl alcohol, Alcoholic solvent, such as *tert*-butyl alcohol; carbonic system solvents, such as ester solvent; ethylene carbonate, such as nitrile system solvent; ethyl acetate, such as acetonitrile, propionitrile, and benzonitrile, and butyl acetate, and propylene carbonate, etc. are mentioned. These can be independent, or can mix two or more, sorts, and can be used. The above-mentioned polymerization can be performed in 0~200 **, and it is the range of room temperature ~150 **, preferably.

[0021] Although the vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups shown by the general formula 1 can be obtained using the method of illustrating below, it is not necessarily limited to these. As a synthesizing method of the vinyl system polymer which it has at least one piece, crosslinkable silyl groups, (A) The hydrosilane compound which has crosslinkable silyl groups in the vinyl system polymer which has at least one alkanyl group. By the method (C) radical polymerization which makes the compound which has in a monad a basis which can react to crosslinkable silyl groups and a hydroxyl group like an isocyanate group react to the vinyl system polymer which has at least one method (B) hydroxyl group made to add under hydrosilylation catalyst existence. When compounding a vinyl system polymer by the method (D) radical polymerization to which the compound it has a compound, and the alkanyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature in one molecule is made to react when compounding a vinyl system polymer, Method; etc. to which the compound which has stable carbonion with crosslinkable silyl groups in one molecule in the vinyl system polymer which has at least one high carbon-halogen bond of method (E) reactivity which uses the chain transfer agent which has crosslinkable silyl groups is made to react are raised.

[0022] The vinyl system polymer which has at least one alkanyl group used by the method of (A) is obtained by various methods. Although a synthesizing method is illustrated below, it is not necessarily limited to these.

(A-*a*) A method to which the compound it has a compound and an alkanyl group of polymerization nature and a low alkanyl group of polymerization nature in a monad which is mentioned, for example to the following general formula (2) when compounding a vinyl system polymer by a radical polymerization is made to react as the 2nd monomer.



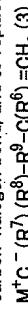
(Among the formula, R^3 may show hydrogen or a methyl group, and R^4 shows $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ or $\text{O}-\text{R}^m$, and p -phenylene group, R^5 may show the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1~20, and it may include one or more ether bonds.) R^6 shows hydrogen or the alkyl group of the carbon numbers 1~10, the aryl group of the carbon numbers 6~10, or the aralkyl group of the carbon numbers 7~10

Although there is no restriction at the stage to which the compound it has a compound and an alkanyl group of polymerization nature and a low alkanyl group of polymerization nature in a monad is made to react, it is especially living radical polymerization. When it expects rubber character, it is preferred to make it react as the 2nd monomer after the telophase of a polymerization reaction or the ending reaction of a predetermined monomer.

[0023](A-b) When compounding a vinyl system polymer by living radical polymerization, A method to which the compound which has at least two low alkanyl groups of polymerization nature, such as 1,5-hexadiene, 1,7-octadien, and 1,9-decadiene, for example is made to react after the telophase of a polymerization reaction, or the ending reaction of a predetermined monomer.

(A-c) How to make various kinds of organic metallic compounds which have an alkanyl group like organic tin, such as allyl tributyl tin and allyl trioctyl tin, for example react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, and to replace halogen by it.

[0024](A-d) How to make the stabilization carbonion which has an alkanyl group which is mentioned to a general formula (3) react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, and to replace halogen by it.



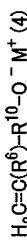
the inside of a formula, and R^6 — the same — both R^7 and R^8 are electron withdrawing groups which stabilize carbonion C^{t} , or, in one side, another side shows hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1~10, or a phenyl group by said electron withdrawing group. R^9 may show the

divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1~10, and may include one or more ether bonds. M^{t} shows alkali metal ion or the 4th class ammonium ion.

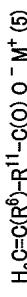
As an electron withdrawing group of R^7 and R^8 , especially the thing that has the structure of $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}$, and $-\text{CN}$ is preferred.

[0025](A-e) To the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond. For example, make the metal simple substance or organic metallic compound like zinc act, and a eno rate anion is prepared. How to make after an appropriate time react to the electrophilicity compound which has alkanyl groups, such as an alkanyl group content compound which has a leaving group like halogen or an acetyl group, a carbonyl compound which has an alkanyl group, an isocyanate compound which has an alkanyl group, and acid halide which has an alkanyl group.

[0026](A-f) How to make the oxy anion or carboxylate anion which has an alkanyl group as shown, for example in the general formula (4) or (5) react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, and to replace halogen by it.



(R^6 and M^+ are the same as the above among a formula.) R^{10} may include one or more ether bonds by the divalent organic group of the carbon numbers 1~20.



(R^6 and M^+ are the same as the above among a formula.) It is mentioned that R^{11} may include one or more ether bonds by the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1~20 etc. [0027] The synthetic method of the vinyl system polymer which has at least one above-mentioned reactant high carbon-halogen bond as shown in JP,4-132706,A in a radical polymerization, ethylene chloride, carbon tetrabromide, and a methylene bromide — how (chain transfer agent method) to use a halogenide [like] for a chain transfer agent.

[0028](E-b) The above organic halogenated compounds etc. are used as an initiator, and although atom-transfer-radical-polymerization method; etc. which make a transition metal complex a catalyst are mentioned, it is not necessarily limited to these. Although the vinyl system polymer which has at least one alkanyl group is possible also for obtaining from the vinyl system polymer which has at least one hydroxyl group and can use the method of illustrating below, it is not necessarily limited to these. How to make a base like sodium methoxide (A^-g) act on the hydroxyl group of the vinyl system polymer which has at least one hydroxyl group, and make it react to an alkanyl group content halogenide like an allyl chloride.

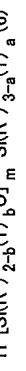
[0029](A-h) A method to which alkanyl group content isocyanate compounds, such as an allylisocyanate, are made to react.

(A-i) A method (meta) to which alkanyl group content acid halide like acrylic acidchloride is made to react under base existence, such as pyridine.

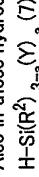
(A-j) Method; etc. which make alkanyl group content carboxylic acid, such as acrylic acid, react under existence of an acid catalyst are mentioned.

[0030] When halogen does not participate in the method of introducing an alkanyl group like this invention (A-a) (A-b) directly, it is preferred to compound a vinyl system polymer using a living-radical-polymerization method. The method of the point that control is easier to (A-b) is still more preferred. When introducing an alkanyl group by changing halogen of the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, The organic halogenated compound which has at least one reactant high carbon-halogen bond. Or it is preferred to use the vinyl system polymer which is obtained by using a sulfonyl halide compound as an initiator and carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst (atom-transfer-radical-polymerization method) and which has at least one reactant high carbon-halogen bond at the end. The method of the point that control is easier to (A-f) is still more preferred.

[0031] Although there is no restriction in particular as a hydrosilane compound which has crosslinkable silyl groups, if a typical thing is shown, the compound shown by a general formula (6) will be illustrated.



(R¹, R², a, b, m, and Y are the same as the above among a formula.)
Also in these hydrosilane compound, it is especially a general formula (7).



the compound which has a cross-linking group shown by (the inside of a formula, R², Y, and a are the same as the above) — acquisition — it is desirable from an easy point.

[0032]When making the hydrosilane compound which has the above-mentioned crosslinkable silyl groups add to an alkene¹ group, a transition metal catalyst is usually used. The thing which, for example, made carriers, such as a platinum simple substance, alumina, silica, and carbon black, distribute a platinum solid as a transition metal catalyst, A complex with chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, aldehyde, ketone, etc., a platinum–olefin complex, and a platinum (0)–divinyl tetramethyl disiloxane complex are mentioned. As an example of catalysts other than a platinum compound, RhCl(PPh₃)₃, RhCl₃, RuCl₃, IrCl₃, FeCl₃, AlCl₃, PdCl₂andH₂O, NiCl₂, TiCl₄, etc. are mentioned.

[0033](B) And the manufacturing method of the vinyl system polymer which has at least one hydroxyl group used by the method of (A–e) – (A–j) is not limited to these methods, although the following methods are illustrated.

(B–a) A method to which the compound it has a compound, and the alkene¹ group and hydroxyl group of polymerization nature in a monad which is mentioned, for example to the following general formula (8) when compounding a vinyl system polymer by a radical polymerization is made to react as the 2nd monomer.



(The inside of a formula, R³, R⁴, and R⁵ are the same as the above)

Although there is no restriction at the stage to which the compound it has a compound, and the alkene¹ group and hydroxyl group of polymerization nature in a monad is made to react, it is especially living radical polymerization, and when it expects rubber character, it is preferred to make it react as the 2nd monomer after the telophase of a polymerization reaction or the ending reaction of a predetermined monomer.

[0034](B–b) A method to which 10–UNDESE Norian, 5–hexenol, and alkene¹ alcohol like allyl alcohol are made to react after the telophase of a polymerization reaction, or the ending reaction of a predetermined monomer, for example when compounding a vinyl system polymer by living radical polymerization.

(B–c) For example, the method of carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer, using so much a hydroxyl group content chain transfer agent like the hydroxyl group content polysulfide shown in JP,5–262808,A.

(B–d) For example, the method of carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer using hydrogen peroxide or a hydroxyl group content initiator as shown in JP,6–239912,A and JP,8–283310,A.

(B–e) For example, the method of carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer, using alcohols as shown in JP,6–116312,A superfluously.

(B–f) For example, the method of introducing a hydroxyl group into an end by making halogen of the vinyl system polymer which has a reactant high carbon–halogen bond in at least one piece react to hydrolysis or hydroxyl group–containing compound by a method as shown in JP,4–132706,A etc.

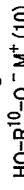
(B–g) How to make the stabilization carbonium which has a hydroxyl group which is mentioned to a general formula (9) react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon–halogen bond, and to replace halogen by it.

(the same as the inside of a formula, R⁷, R⁸, R⁹, and * * * * *)

As an electron withdrawing group of R⁷ and R⁸, especially the thing that has the structure of –CO₂R, –C(O)R, and –CN is preferred.

[0035](B–h) How to, make the metal simple substance or organic metallic compound like zinc act on the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon–halogen bond for example, to prepare a eno rate anion, and to make aldehyde or ketone react to after an appropriate time.

(B–i) How to make the oxy anion or carboxylate anion which has a hydroxyl group as shown, for example in the general formula (10) or (11) react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon–halogen bond, and to replace halogen by it.



(The inside of a formula, R¹⁰, and M⁺ are the same as the above)



(The inside of a formula, R¹¹, and M⁺ are the same as the above)

** is mentioned.

[0036]When halogen does not participate in the method of introducing a hydroxyl group like (B–a) – (B–e) in this invention directly, it is preferred to compound a vinyl system polymer using a living–radical–polymerization method. The method of of the point that control is easier to (B–b) is still more preferred. When introducing a hydroxyl group by changing halogen of the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon–halogen bond. Obtain by using an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound as an initiator, and carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst (atom–transfer–radical–polymerization method). It is preferred to use for an end the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon–halogen bond. The method of of the point that control is easier to (B–i) is still more preferred.

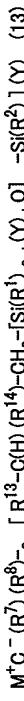
[0037]As a compound which has in a monad a basis which can react to crosslinkable silyl groups and a hydroxyl group like an isocyanate group. For example, gamma–isocyanate propyltrimethoxysilane, gamma–isocyanate propyl/methyl dimethoxysilane, gamma–isocyanate propyl triethoxysilane, etc. are mentioned, and the catalyst of a urethane–ized reaction generally known as occasion demands can be used.

[0038]As a compound it has a compound, and the alkene¹ group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature in the monad used by the method of (C). For example, what is shown with following general formulas (12), such as trimethoxysilylpropyl (metas) acrylate and methyl dimethoxy silyl propyl (metas) acrylate, is mentioned.



(R¹, R², R³, R⁴, Y, a, b, and m are the same as the above among a formula.) R¹² may include one or more ether bonds by the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1–20. Especially although there is no restriction in particular at the stage to which the compound it has a compound, and the alkene¹ group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature in a monad is made to react, it is living radical polymerization. When it expects rubber character, it is preferred to make it react as the 2nd monomer after the telophase of a polymerization reaction or the ending reaction of a predetermined monomer. The hydrosilane etc. which have the mercaptan which has crosslinkable silyl groups and crosslinkable silyl groups which are used by the chain transfer agent method of (D), and which are shown in JP,3–14068,B and JP,4–55444,B as a chain transfer agent which has crosslinkable silyl groups are mentioned.

[0039]The vinyl system polymer which is used by the method of (E) and which has at least one reactant high carbon–halogen bond can be obtained by the method of (E–a) – (E–b) as above–mentioned. What is shown by a general formula (13) as a compound having crosslinkable silyl groups and stabilization carbonium is mentioned into a monad.



(It is the same as R¹, R², R⁷, R⁸, Y, a, b, m, and * * * * * among a formula.) R¹⁴ in which R¹³ may include one or more ether bonds by the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1–10 shows hydrogen or the alkyl group of the carbon numbers 1–10, the aryl group of the carbon numbers 6–10, or the aralkyl group of the carbon numbers 7–10.

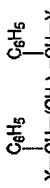
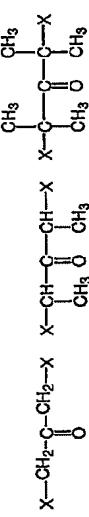
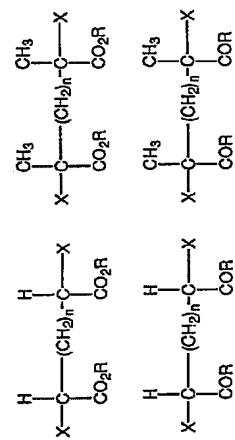
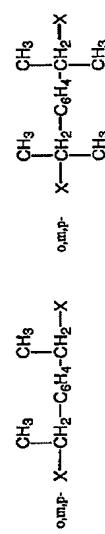
As an electron withdrawing group of R⁷ and R⁸, especially the thing that has the structure of –CO₂R, –C(O)R, and –CN is preferred.

[0040]The vinyl system polymer which crosslinkable silyl groups has at the end of an at least one–piece chain. In order to obtain an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound by the polymerizing method using an initiator and a transition metal complex as a catalyst, It is preferred to

use as an initiator the organic halogenated compound which has two or more reactant high carbon-halogen bonds used as the starting point, or a sulfonyl halide compound. As those examples, [0041]

[Formula 1]

$$\text{o.m.p- } X-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-X$$



[0042](R expresses an alkyl group of the carbon numbers 1-20, the carbon number 6-20 aryl groups or the carbon number 7-20 aralkyl groups among a formula.) C_6H_4 expresses a phenylene group. n expresses an integer of 0-20. X expresses chlorine, bromine, or iodine.

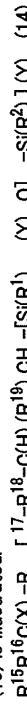
[0043]

[Formula 2]

[0044](X express chlorine, bromine, or iodine among a formula.) n expresses the integer of 0-20. C_6H_4 expresses a phenylene group. etc. — it is raised. Besides the above, the vinyl system polymer which has crosslinkable silyl groups at the end of an at least one-piece chain can be obtained.

[0045]If the organic halogenated compound which has crosslinkable silyl groups is used as an initiator, the vinyl system polymer which has crosslinkable silyl groups in one end and in which other ends have the structure of the general formula 2 will be obtained. Thus, if halogen of the stop end of the polymer obtained is changed into a crosslinkable-silyl-groups content substituent, the vinyl system polymer which has crosslinkable silyl groups in both ends can be obtained. The already indicated method can be used as the converting method.

[0046]Although there is no restriction in particular as an organic halogenated compound which has crosslinkable silyl groups, what has the structure shown, for example in the general formula (14) and (15) is illustrated.



(R^1 , R^2 , a, b, m, X, and Y are the same as the above among a formula.) Independently R^1 and R^2 Hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-20. An aryl group of the carbon numbers 6-20, an aralkyl group of the carbon numbers 7-20 or a thing mutually connected in the other end, and R^{17} show $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-$ or O^- , m^- , and p -phenylene group. R^{19} in which R^{18} may include one or more ether bonds by a divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-10 shows hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-10, an aryl group of the carbon numbers 6-10, or

an aralkyl group of the carbon numbers 7-10.

(The inside of a formula, $R^1, R^2, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, a, b, m, X$, and Y are the same as the above) If an organic halogenated compound which has crosslinkable silyl groups is used as an initiator, a polymer whose one end is crosslinkable silyl groups and in which other ends are halogen will be obtained, but, A vinyl system polymer which has crosslinkable silyl groups in both ends can be obtained also by carrying out coupling of the halogen ends using a compound which can replace halogen of this polymer and which has a total of two or more same or different functional groups. [0047] Although there is no restriction in particular as a compound which can replace end halogen which has a total of two or more same or different functional groups, polyol, polyamine, polycarboxylic acid, polythiol and those salts, an alkaline metal sulfide, etc. are preferred. If an organic halogenated compound which has an alk enyl group is used for an initiator, it will have an alk enyl group in one end and a polymer in which other ends are halogen will be obtained. Thus, if halogen of an end of a polymer obtained is changed into an alk enyl content substituent, If a vinyl system polymer which has an alk enyl group in both ends can be obtained and this alk enyl group is changed into crosslinkable silyl groups by an above-mentioned method etc., a vinyl system polymer which has crosslinkable silyl groups in both ends can be obtained.

[0045] In this use as which rubber character is required, since a molecular weight between the points constructing a bridge which has big influence on rubber elasticity can take greatly, as for at least one crosslinkable silyl groups, it is preferred that it is in an end of a chain, and it is still more preferred that it is in molecular chain terminals altogether. Therefore, as for a vinyl system polymer which is used when compounding a vinyl system polymer which at least one crosslinkable silyl groups has and which has a hydroxyl group, halogen, or at least one alkenny group, it is preferred that these function groups are what exists in an end of a chain.

[0049] Although a vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups, and a method of manufacturing an acrylic polymer especially (meta) are indicated by JP.3-14068.B, JP.4-55444.B, JP.6-21192.A, etc., for example, Since these methods use a "chain transfer agent method", such crosslinkable silyl groups exists in an end at a comparatively high rate, but there is a problem that molecular weight distribution of a polymer obtained is generally as large as two or more and viscosity becomes high. Therefore, it is preferred to use a living-radical-polymerization method for obtaining a vinyl system polymer with low viscosity and with narrow molecular weight distribution.

[0050] As an epoxy resin which is a (II) ingredient in this invention, A bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, Novolak type epoxy resin, glycidyl ether type epoxy resin of a bisphenol A propylene oxide addition, Fire retardancy type epoxy resins, such as a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin and glycidyl ether of tetrabromobisphenol A, p-oxybenzoic acid glycidyl ether ester typed epoxy resin, m-aminophenol type epoxy resin, A diamino diphenylmethane system epoxy resin, a urethane modified epoxy resin, Various cycloaliphatic-epoxy-resin and N,N-diglycidyl aniline, N,N-diglycidyl o-toluidine, Although an epoxidation thing of unsaturation polymers, such as triglycidyl isocyanurate, polyalkylene glycol diglycidyl ether, glycidyl ether of polyhydric alcohol like glycerin, a hydantoin type epoxy resin, and petroleum resin, etc. are illustrated, Not a thing limited to these but an epoxy resin currently generally used may be used.

[005] Reactivity is [what has an epoxy group in / at least one / a monad also in these epoxy resins] high when hardening, and a hardened material is preferred from points — it is easy to make three-dimensional meshes of a net. Bisphenol A type epoxy resins and novolak type epoxy resin are specifically more preferred, and bisphenol A type epoxy resins are still more preferred. These epoxy resins can be independent, or can mix two or more sorts, and can be used

resins can be in interpenetrants, or can mix of minor sort, and can be used. [0052] If various hardening agents of an epoxy resin are used together, an effect may show up further and concomitant use of various hardening agents is also included by this invention. If such a hardening agent is illustrated, ethylenediamine, diethylenetriamine, Triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, hexamethylenediamine, Diethylaminopropylamine, N-aminooethyl piperazine, Isophorone diamine, diaminohexamethylene, m-xylylenediamine and diaminodiphenyl sulfone. (CH₂)_n Straight-chain—shane phenylenediamine, diaminohexamethylene, m-xylylenediamine, The 1st class amine, such as m-

diamine shown by $2[N(CH_3)_2]_n$ $N(CH_3)_2$ (the inside n of a formula is an integer of 1–10). $(CH_3)_2$ Straight chain tertiary amine shown by $2-N(CH_2)_n-CH_3$ (the inside n of a formula is an integer of 0–10). Tetramethyl guanidine, the 3rd class of alkyl monoamine shown by $N[(CH_2)_nCH_3]_3$ (the inside n of a formula is an integer of 1–10), triethylamine, piperidine, N,N' -dimethylpiperidine, triethylendiamine, pyridine, Picoline, diazabicycloundecen, benzylidimethylamine, 2-(dimethyl aminomethyl) phenol, The 2nd class or tertiary amine, such as 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol. Acid anhydrides, such as phthalic anhydride, trimellitic anhydride, pyromellitic dianhydride, and anhydrous benzophenone tetracarboxylic acid. Various polyamide resin, dicyandiamide and its derivative, various imidazole derivatives, Ketimine etc. which are obtained by a condensation reaction of a compound, an amine compound, and a carbonyl compound which have an amino group and a hydrolytic silyl group are mentioned into monads, such as $N-(\beta\text{-aminoethyl})-\gamma\text{methylpropyl trimethoxysilane}$. JP-7-202737,A etc. are mentioned as an example of a ketimine compound.

[0053] Since intensity will improve more if a compound which has a basis in which a reaction is possible in both crosslinkable silyl groups shown in this hardenable resin composition by a general formula (1) and an epoxy group is added, it is desirable. As the example, $N-(\beta\text{-aminoethyl})-\gamma\text{methylpropyl trimethoxysilane}$, $N-(\beta\text{-aminoethyl})-\gamma\text{methylpropyl triethoxysilane}$,

gamma-glycidoxypyropyltrimetoxysilane, etc. are mentioned, for example. [0054] In a hardenability constituent of this invention, although the mixture ratio of a vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups of a (I) ingredient, and an epoxy resin of a (II) ingredient has the preferred range of 100 / 1 - 1/100 at a weight ratio, it is still more preferred that it is in the range of 100 / 5 - 5 / 100. As for this hardenability constituent, it is still more preferred to use as elastic adhesives used for adhesion of material in which coefficients of linear expansion differ, and adhesion of a member which receives displacement repeatedly by a thermo cycle.

[0055] Even if it uses a condensation catalyst in stiffening a vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups of this invention, it is not necessary to carry out. As a condensation catalyst, titanate; dibutyltin dilaurate, such as tetrabutyl titanate and tetrapropyl titanate, Dibutyl tin diacetyl acetoneato, dibutyltin maleate, dibutyltin diacetate, Dibutyl tin dimethoxide, dibutyltin oxide, carboxylate, carboxylic acid, or a reactant of hydroxyl group-containing compound. Organic tin compounds, such as tin octylate and naphthenic acid tin; Aluminum tris acetylacetoneato. Organocalcium compounds, such as aluminum trisethylacetate and diisopropoxy aluminum ethylacetacetate; Zirconium tetra acetylacetoneato zirconium TETORAISOPROPOKISADO, Organic zirconium compounds, such as zirconium tetra butoxide; Organic lead-compounds [such as lead octylate,], A butylamine, octylamine, dibutyl amine, monoethanolamine, Diethanolamine, triethanolamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, oleylamine, octylamine, cyclohexylamine, benzylamine, diethylamino propylamine, xylene diamine, triethylendiamine, guanidine, Diphenylguanidine, 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol, Morpholine, N-methylmorpholine, 1,3-diazabicyclo. (5,4,6) An amine compound of undecene 7 grade. Or those carboxylate; a reactant of lauryl amine and tin octylate or a reactant of an amine compound and an organic tin compound like a mixture, and mixture; — low-molecular-weight polyamide resin; obtained from superfluuous polyamine and polybasic acid — superfluuous polyamine and a resultant; amino group of an epoxy compound. What is necessary is just to use one sort of silanol catalysts, or two sorts or more with publicly

known a silane coupling agent which it has, for example, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(beta-aminomethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, etc. if needed. As for the amount used, it is preferred to carry out 0-10 weight-section use to vinyl system polymer 100 weight section which has at least one crosslinkable silyl groups. When an alkoxy group is used as the hydrolytic basis Y, it is preferred to use a curing catalyst only with this polymer, since the cure rate is slow. [0056] A filler can be added in order to adjust the mechanical physical property of a hardenable constituent of this invention. Specifically Fumed silica, sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, hydrous silicic acids, and reinforcing filler; calcium carbonate like carbon black, Fillers, such as magnesium carbonate, diatomite, calcination clay, clay, talc, titanium oxide, bentonite, organic bentonite, ferric oxide, a zinc oxide, an active white, and a milt balloon; asbestos, glass fiber, and a fibrous filler like a filament can be used. To obtain a hardened material with high intensity with these fillers. Mainly, Fumed silica, sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, hydrous silicic acids

carbon black, A desirable result will be obtained if a filler chosen from surface treatment detailed calcium carbonate, calcination clay, clay, an active white, etc. is added in the range of one to 200 weight section to vinyl system polymer 100 weight section which has at least one crosslinkable silyl groups. When elongation wants to obtain a hardened material which is size with low strength, A desirable result will be obtained if a filler mainly chosen from titanium oxide, calcium carbonate, ferric oxide, a zinc oxide, a milt balloon, etc. is added in the range of one to 200 weight section to vinyl system polymer 100 weight section which has at least one crosslinkable silyl groups. These fillers may be used by one kind and may carry out two or more kind mixing use.

[0057]A plasticizer can be added for adjustment of physical properties and viscosity. Specifically Dibutyl phthalate, diheptylphthalate, di(2-ethylhexyl) phthalate, Phthalic ester, such as di-isodecyl phthalate and butylbenzyl phthalate; Diocetyl adipate, Non-aromatic dibasic acid esters, such as diocyl sebacate; Diethylene glycol dibenzoate, Ester species of polyalkylene glycols, such as TOLICHIRENGURIKORUJIBENZOETO; Tricresyl phosphate, Phosphoric ester, such as tributyl phosphate; Poly ERLIREN glycol, polyether; which changed polypropylene glycols or these hydroxyl groups — chloroparaffin; — hydrocarbon system oils, such as alkyl diphenyl and partially-hydrogenated terphenyl; etc. are mentioned — these — independence — or, although two or more sorts can use it, mixing. It does not necessarily need. These plasticizers can also be blended at the time of polymer manufacture. An adhesion promoter with which a desirable result will be obtained if the amount of plasticizers is added in the range of zero to 100 weight section to vinyl system polymer 100 weight section which has at least one crosslinkable silyl groups. The polymer by this invention itself has an adhesive property other than glass and glass, metal, etc., or. Since it is possible to make it paste up to a wide range material by using various primers, it is not necessarily required, but it is preferred to use in order to acquire a stable adhesive property over various adherends.

[0058]As an adhesion promoter, phenol, cresol, a xylene, resorcinol, alkylphenol and denaturation phenol (for example, cashew oil denaturation phenol) tall oil denaturation phenol etc. — etc. — a phenol system compound and formalin. A resol type obtained by a reaction with aldehyde system compounds, such as paraformaldehyde, or novolac type phenol resin; sulfur; A bisphenol A type epoxy resin, Bisphenol F type epoxy resin, novolac type epoxy resin, a glycidyl ether type epoxy resin of a bisphenol A propylene oxide addition, Epoxy resins, such as a hydroxybisphenol A type epoxy resin; Alky titanate, such as tetraethyl titanate. Aromatic polyisocyanate;gamma-aminopropyl trimethoxysilane, such as tolylene diisocyanate and diphenylmethane diisocyanate, N-(β -aminoethyl)-aminopropyl trimethoxysilane, N-(β -aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, A compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an amino group into monads, such as N-(β -aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane; Gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, Compoundgamma-mercaptopropyl trimetoxysilane which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an epoxy group into monads, such as gamma-glycidoxypropyl methyl dimethoxysilane, Compound;gamma-isocyanate propyltrimetoxysilane which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to a sulfhydryl group into monads, such as gamma-mercaptopropyl trimetoxysilane and gamma-mercaptopropyltrimetoxysilane, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, A compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an isocyanate group into monads, such as gamma-isocyanate propylmethyl dimethoxysilane; A compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an amino group into the above monads, and a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an epoxy group into a monad. Or a reactant of a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an isocyanate group into a monad; gamma-(meta) acryloxypropyltrimetoxysilane, Reactant [of a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an acryloxy (meta) group, and a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an amino group into the above monads]; etc. are mentioned into monads, such as gamma-(meta) acryloxypropyltrimetoxysilane. These may be used alone or may be used together two or more kinds. A compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an amino group especially into physical properties and a monad in which adhesive control is comparatively easy. A compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an epoxy group into a monad, a compound

which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to a sulfhydryl group into a monad, A reactant of a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an amino group into a monad, and a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an epoxy group into a monad. A compound which has an organic group which has at least one of nitrogen, oxygen, and sulfur atoms, and crosslinkable silyl groups in monads, such as a reactant etc. of a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an acryloxy (meta) group into a monad, and a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an amino group into a monad, is preferred. A compound in which the above-mentioned nitrogen, oxygen, and an organic group that has at least one of sulfur atoms have an organic group which is a basis generated when an amino group, an isocyanate group, or these react, and which has a nitrogen atom in a monad, and crosslinkable silyl groups from adhesive height is still more preferred.

[0059]As for the above-mentioned adhesion promoter, it is preferred that 20 weight sections are used from 0.01 to vinyl system polymer 100 weight section which has at least one crosslinkable silyl groups. In 0.01 weight sections, it is hard to reveal an adhesive improvement effect, and has an adverse effect on the physical properties of 20 weight-section ***** hardened material. An addition of an adhesion promoter is 0.5 to 5 weight section still more preferably 0.1 to 10 weight section preferably.

[0060]In order to raise hardness when stiffening a hardenability constituent, or to lower hardness, to take out elongation and to control physical properties, a physical-properties regulator can be used. As a physical-properties regulator, for example, methyl trimetoxysilane, dimethylidemethoxysilane, Alkyl alkoxysilane, such as trimethylmethoxysilane and n-propyltrimethoxysilane; Dimethyl di iso propenoxysilane, Alky l iso propenoxysilane, such as methyl TORISO propenoxysilane and gamma-glycidoxypropylmethyl JISO propenoxysilane; Vinyltrimetoxysilane, Various silane coupling agents, such as vinylmethyldimethoxysilane, and silicone varnishes; polysiloxanes are added if needed. Vinyl system polymer 100 weight section [for] which has at least one crosslinkable silyl groups, if it adds in the range of zero to 20 weight section, a desirable result will be obtained.

[0061]In order to speed up or delay a cure rate of a hardenability constituent and to suppress thickening under storage for a hardenability regulator again, a storage stability improving agent can be added. As a hardenability regulator or a storage stability improving agent, Alcohols; methyl orthoformate NADONO ortho ester, such as methanol and ethanol; carboxylic acid, such as compound-2-ethylhexanoic acid which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner, such as a tetraethoxysilane, methyl trimetoxysilane, and vinyltrimetoxysilane, is mentioned. Vinyl system polymer 100 weight section [for] which has at least one crosslinkable silyl groups, if it adds in the range of zero to 20 weight section, a desirable result will be obtained.

[0062]In addition to this, a hardenability constituent of this invention Various solvent; several-kinds silane coupling agents, such as toluene and methyl ethyl ketone. Various denaturating agents, such as a polysiloxane which has crosslinkable silyl groups; A polyamide wax, Colorant, such as the surface characteristic of rheology characteristic regulator; ultraviolet curing nature resin, such as hydrogeneration castor oil and metallic soap, oxygen hardening resin, etc. and/or weatherproof improving agent; paints, and a color, additive agents, such as an antiaging agent, an ultraviolet ray absorbent, a SadamoriMitsuyasu-ized agent, and a flamsproofing agent, may also be used arbitrarily. A hardenability constituent of this invention can also be prepared as one component type hardened by carrying out combination seal preservation of all the combination ingredients beforehand, and absorbing hygroscopic surface moisture in the after-construction air. A vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups, the curing catalyst, and an epoxy resin, its hardening agent, or a curing catalyst is blended with according to, respectively, and it is also possible to adjust as a multicomponent type mixed before use. A liquid which uses as the main ingredients a hardening agent or a curing catalyst of a vinyl system polymer and an epoxy resin furthermore has at least one crosslinkable silyl groups, B liquid which uses as the main ingredients a curing catalyst of a vinyl system polymer which has an epoxy resin and at least one crosslinkable silyl groups is blended with according to, respectively, and it is also possible to prepare as two component types mixed before use. Handling is easy and one component type also with few mistakes at the time of construction is more preferred. Although this invention is explained based on an example below, it is not limited to the following example.

(Synthetic example 1)

In poly(acrylic acid-*n*-butyl) 50 ml of composition flask which has halogen at the end, the first copper 0.63g (4.4mmol) of brominating, 0.76 g (4.4mmol) of pentamethyl diethylenetriamine. After teaching 5 ml of acetonitrile, 1.6 g (4.4mmol) of 2,5-dibromo diethyl adipate, and 44.7 g (349mmol) of butyl acrylate and performing freezing desorption, 70 ** was made to react under a nitrogen atmosphere for 7 hours. A polymer which has Br basis at the end was obtained by carrying out removal refining of the copper catalyst through a column of activated alumina. Number average molecular weights of an obtained polymer were 10700 and molecular weight distribution 1.15 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion).

Under a poly (acrylic acid-*n*-butyl) synthetic nitrogen atmosphere which has an alkene group at the end, 35 g of poly (acrylic acid-*n*-butyl) which has halogen, the pentene acid potassium 2,2g (16.1mmol), and DMAc35ml were taught to an end obtained above, and it was made to react to a 200-ml flask at 70 ** for 4 hours. Water extraction refining removed unreacted pentene acid potassium and generated potassium bromide in reaction mixed liquor, and a polymer which has an alkene group at the end was obtained. Number average molecular weights of an obtained polymer were 11300 and molecular weight distribution 1.12 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). The number of an alkene group per one molecule of polymers for which it asked from ¹H-NMR analysis was 1.82 pieces.

The polymer 15g which has an alkene group at the end obtained above to a poly(acrylic acid- t-Bu) butyl) synthetic 200mL resisting pressure coil which has crosslinkable silyl groups at the end. Taught methyl dimethoxysilane 1.8mL (14.5mmol) methyl orthoformate 0.26mL (2.4mmol) and platinum bis (divinyl tetramethyl disiloxane) 10^{-4} mmol, it was made to react at 100 ** for 4 hours, and a polymer which has crosslinkable silyl groups at the end was obtained. Viscosity of an obtained polymer was 4 Pa-s, and number average molecular weights were 11900 and molecular weight distribution 1.12 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). The number of a cross-linking silicon group per one molecule of polymers was 1.46 pieces by $^1\text{H-NMR}$ analysis.

To polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups at the end obtained in the example 1 of physical-properties measurement composition of a polymer hardened material of the synthetic example 1, dibutyltin diacetate 1 weight section was mixed, and it slushed into a mold, and defoamed at a room temperature using a vacuum drier. A uniform rubber-like hardened material sheet was obtained by carrying out heat cure at 50** for 20 hours. A gel fraction for which it asked by toluene extraction was 95%, piercing 2 (1/3) item type dumbbell specimen from a rubber-like hardened material sheet, and pulling using an autograph — an examination — having carried out (200 mm/min) — time — breaking strength — 0.26MPa and elongation after fracture — 84% — it

was . (Example 1 of comparison composition)
 400 g of poly (acrylic acid-n-butyl) synthetic toluene which has the crosslinkable silyl groups using a cross-linking silicon group content monomer. It polymerized at 105 °C for 7 hours, carrying out nitrogen bubbling of 385 g of butyl acrylic acid, 15 g of methyl methacrylate dimethoxy silyl propyl, and g of the azobisisobutyronitrile in 1L flask. Poly (acrylic acid-n-butyl) which has crosslinkable silyl groups was obtained by polymerization. Viscosity of this polymer was 74 Pa·s, by GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion), a number average molecular weight was 8500 and molecular weight distribution was 2.47. The number of a hydroxyl group of an average per one molecule of polymers for which it asked from $^1\text{H-NMR}$ analysis was 1.40 pieces.

(Comparison reference example 1)
 To polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups at the end obtained in the example 1 of physical-properties measurement composition of a polymer hardened material of the example 1 of comparison composition, dibutyltin diacetato 1 weight section was mixed, and it slushed into a mold, and deformed at a room temperature using a vacuum drier. A uniform rubber-like hardened material sheet was obtained by carrying out heat cure at 50 °C for 20 hours. A gel fraction for which it asked by toluene extraction was 78%, piercing 2 (1/3) item type dumbbell specimen from a rubber-like hardened material sheet, and pulling using an autograph — an examination — having carried out (200 mm/min) — time — breaking strength — 0.14MPa and elongation after fracture — 69% — it was .

(Example 2 of comparison composition)

The hexacyanocobalt acid zinc-glyme complex 0.01g, a THF solution of 2.0 g of dipropylene glycol, and 9.6 g of propylene oxide were added to synthetic autoclave of hydroxyl group end polypropylene oxide, and it was made to react to it at 76 ** under a nitrogen atmosphere. 145.2 g of propylene oxide was added to the system of reaction after that. An unreacted monomer and a solvent were collected and refined and 150 g of oily matters were obtained. Output showed a single peak by GPC analysis, and molecular weight distribution (M_w/M_n) was 1.14. The hydroxyl value was 11.8 mgKOH/g.

Decompression devolatilization was carried out, after adding 5.8 g (30.2mmol) of methanol solution (28wt%) of sodium methoxide to 120 g of hydroxy group end polypropylene oxide obtained by the synthetic above of unsaturation group end polypropylene oxide and making it react at '30 ** in autoclave for 1 hour. It returned under a nitrogen atmosphere, the allyl chloride 2.8 g (36.2mmol) was added, and it was made to react for 2 hours. This reaction mixture was dissolved in hexane, and after carrying out adsorption treatment with aluminum silicate, unsaturation group end polypropylene oxide was obtained by carrying out decompression distilling off of the hexane. 120 g of unsaturation group end polypropylene oxide obtained by composition of the synthetic above of crosslinkable-silyl-groups end polypropylene oxide is taught to resisting pressure glass reaction vessel, stirred for 30 minutes

after adding 0.12 g of isopropanol solutions (what dissolved HgCl_2 and Hg_2O in 300 g of isopropanol) of chloroplatinic acid. 2.1 g (20.2mmol) of methyl dimethoxysilane was dropped, and it was made to react at 90 $^{\circ}\text{C}$ for 2 hours. By decompressing, volatile matter content was removed and crosslinkable-silyl-groups end polypropylene oxide was obtained. Viscosity of this polymer was 6 Pa $^{-1}$ s, by GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion), a number average molecular weight was 17300 and molecular weight distribution was 1.14.

out, and a sample was extracted. A situation of mixed liquor was observed seven days after settlement, and compatibility was judged. A result was shown in Table 1.

(Comparative examples 1 and 2, λ polymer obtained in the examples 1 and 2 of comparison composition instead of a polymer obtained in the synthetic example 1 was used, and also compatibility was judged like Example 1. A result was unitized with Table 1 and shown. [page 1]

Table 1 比較例1 比較例2
表施例1 [Table 1] [Table 2]

用い注意合体	重合体:エピコート8282	合成例1	比較合成例1	比較合成例2
1	2:1	分離漏りなし	分離漏りなし	分離漏りなし

[0064]By 1:1 of what is dissolved, it has separated into two phases and Example 1 and the following table.

comparative example 1 understand 2:1 that the compatibility of a vinyl system polymer and an epoxy resin is high for a polyether system polymer of the comparative example 2, while a vinyl system polymer and an epoxy resin were dissolving any system.

(Example 2) Epicoat 828 to vinyl system polymer 100 weight section obtained in the synthetic example 1 50 weight sections. The amount part of silanol condensation catalyst (#918, product made from Sankyo organicity) duplexes, and 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol Five weight sections. The amount part of N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane duplexes and water 1 weight section were mixed, and mixed liquor was slushed into a flat tip mold after centrifugal defoaming, it was recuperated at 50 ** with a room temperature on the 3rd on the 1st, and a sheet of a hardened material was produced. 2 (1/3) item type dumbbell specimen was pierced from a sheet of a hardened material, it examined by having pulled using an autograph, and stress (M30) measurement was carried out at the time of 30% extension (200 mm/min). It applied to an aluminum specimen of A1050P, and it was recuperated at 50 ** with a room temperature on the 4th on the 3rd.

A hauling shear bonding strength examination was done based on JIS K6850. A result was doubled and it was shown in Table 2.

(Comparative examples 3 and 4) The polymer obtained in the examples 1 and 2 of comparison composition instead of the polymer obtained in the synthetic example 1 was used, and also physical properties were measured like Example 2. The result was doubled and it was shown in Table 2.

[Table 2]

用いた重合体 M30(MPa)	実施例2 合成功例1		比較例3 比較合成功例1		比較例4 比較合成功例2	
	せん断強さ(MPa)	4.9	せん断強さ(MPa)	6.5	せん断強さ(MPa)	6.6
		0.4				

[0066] The shear strength of Example 2 is also high at a high modulus. The combination mixture of the comparative example 3 is hyperviscosity, and it is harder to deal with it than the thing of Example 2. The hardened materials were physical properties with them. [a modulus, the low shear strength, or] [insufficient as adhesives] Although the shear strength is enough, since the modulus is low, the deformation in jointing becomes large too much, and it is unsuitable. [of the comparative example 4]

(Example 3) Epicat 828 to vinyl system polymer 100 weight section obtained in the synthetic example 1 100 weight sections. The amount part of silanol condensation catalyst (#918, product made from Sankyo organicity) duplex, and 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol Ten weight sections, The amount part of N-(δ -aminoethyl)- γ -gamma-aminopropyl trimethoxysilane duplex and water 1 weight section were mixed, it applied to the aluminum specimen of A1050P, and it was recuperated at 50 ** with the room temperature on the 4th on the 3rd. The hauling shear bonding strength examination was done based on JIS K6850. The result was shown in Table 3.

(Comparative examples 5 and 6) The polymer obtained in the examples 1 and 2 of comparison composition instead of the polymer obtained in the synthetic example 1 was used, and also physical properties were measured like Example 3. The result was doubled and it was shown in Table 3.

[Table 3]

用いた重合体 せん断強さ(MPa)	実施例3 合成功例1		比較例5 比較合成功例1		比較例6 比較合成功例2	
	せん断強さ(MPa)	8.0	せん断強さ(MPa)	5.0	せん断強さ(MPa)	8.9
		0				

[0068] The combination mixture of the comparative example 5 is hyperviscosity, and it is harder to deal with it than the thing of Example 3. Example 3 and the comparative example 6 had sufficient intensity. However, since the comparative example 6 is a presentation which is not dissolved as the comparative example 2 showed, it is unsuitable from the point of the stable manifestation of physical properties. The intensity of the comparative example 5 is insufficient.

[Translation done.]